

[JP,11-033377,A]

(54) MANUFACTURE OF AQUEOUS PIGMENT FINE PARTICLE DISPERSED LIQUID

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve aged dispersion stability by adding a sharp particle size distribution by a method wherein a dispersion medium specifies a diameter of a micro bead composed of ceramics, hard glass, hard plastic, and metal or metal compound.

SOLUTION: An aqueous pigment compound prepared by adding resin, water, antiseptic agent, surfactant, stabilizer, etc., to a pigment such as organic pigment, inorganic pigment, etc., is stirred. A diameter of a fine bead composed of ceramics, metal compound of metal, zirconia, etc., is made 0.2 μm or under. After dispersion for a specific time with a filled wet type grinder, ion exchange water is added to make a concentration of a solid content a specific one, and it is filtered. Then, a coarse particle which can not be dispersed with a centrifugal separator, is removed, which is adjusted to a specific pigment content concentration to obtain an aqueous pigment fine particle dispersion liquid, and further ion exchange water or the like is mixed to prepare water-based ink. Aqueous pigment fine particle dispersion liquid which has a sharp particle size distribution made fine particle and is excellent in aged dispersion stability can be easily manufactured in a short time.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-33377

(43)公開日 平成11年(1999) 2月9日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
B 0 1 F 7/00		B 0 1 F 7/00	D
B 0 1 J 13/18		B 0 2 C 17/00	A
B 0 2 C 17/00		C 0 8 J 3/16	
C 0 8 J 3/16		B 0 1 J 13/02	C
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)			

(21)出願番号	特願平9-194357	(71)出願人	591064508 御国色素株式会社 兵庫県姫路市御国野町国分寺138-1
(22)出願日	平成9年(1997) 7月18日	(72)発明者	岡本 直樹 兵庫県姫路市御国野町国分寺138-1 御 国色素株式会社内
		(72)発明者	和木 稔 兵庫県姫路市御国野町国分寺138-1 御 国色素株式会社内
		(74)代理人	弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

(54)【発明の名称】 水性顔料微粒子分散液の製法

(57)【要約】

【課題】 十分に微粒子化され、かつシャープな粒度分布を有し、しかも経時分散安定性にすぐれた水性顔料微粒子分散液を短時間で容易に製造する方法を提供すること。

【解決手段】 分散メディアとともに水性顔料組成物を攪拌し、該分散メディアの剪断力で水性顔料組成物を分散させる湿式粉碎装置を用いた分散液の製法において、前記分散メディアがセラミックス、硬質ガラス、硬質プラスチック、金属または金属化合物からなる直径0.2 mm以下の微小ビーズであることを特徴とする水性顔料微粒子分散液の製法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分散メディアとともに水性顔料組成物を攪拌し、該分散メディアの剪断力で水性顔料組成物を分散させる湿式粉碎装置を用いた分散液の製法において、前記分散メディアがセラミックス、硬質ガラス、硬質プラスチック、金属または金属化合物からなる直径0.2mm以下の微小ビーズであることを特徴とする水性顔料微粒子分散液の製法。

【請求項2】 分散メディアの充填率が65%以上であり、かつ分散メディアと水性顔料組成物との混合比（分散メディア／水性顔料組成物（体積比））が1/30～1/1である請求項1記載の水性顔料微粒子分散液の製法。

【請求項3】 湿式粉碎装置を周速8m/s以上で作動させる請求項1または2記載の水性顔料微粒子分散液の製法。

【請求項4】 水性顔料組成物が顔料および樹脂を含有したものである請求項1、2または3記載の水性顔料微粒子分散液の製法。

【請求項5】 樹脂が分子中にカルボキシル基、スルホン酸基および水酸基の少なくとも1種の親水性基を有し、スチレン単位および／またはメチルスチレン単位を50重量%以上含有した重量平均分子量が2000～20000の重合体である請求項4記載の水性顔料微粒子分散液の製法。

【請求項6】 水性顔料微粒子の平均粒子径が100nm未満である請求項1、2、3、4または5記載の水性顔料微粒子分散液の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性顔料微粒子分散液の製法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、顔料分散液は印刷インキ、筆記用具インキ、捺染などの用途に幅広く用いられてきた。そして、近年ではインクジェット用やカラーフィルター用に用途が拡大されつつあり、そのために顔料の微粒子化、透明性の向上、さらにシャープな粒度分布が要求されている。

【0003】たとえば微粒子の製造方法としては、化学的方法、熱的方法と機械的方法とに大別され、従来主に機械的方法による顔料微粒子分散液の製造が行われてきた。かかる機械的方法には、たとえばボールミルなどを用いた摩砕を主とする方法や、超音波分散機などを用いた振動粉砕による方法があるが、より微細な粒子をうる装置として、サンドミル、サンドグラインダー、バスケットミルあるいはパールミルなどと呼ばれる分散機を用いる方法がよく知られている。

【0004】これらの分散機は、メディアとともに分散液を攪拌させ、メディアの剪断力でこれを粉砕する装置

であり、分散液を比較的短時間で効率よく分散させることができるという利点がある。しかしながら、従来のメディアは、通常直径が0.3mm以上と比較的大きいため、えられる分散液中の粒子の粒子径は、100nm以上と大きく、100nm未満の微粒子を調製するのが困難であったり、調製することができたとしてもきわめて長い時間を要するという問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記従来技術に鑑みてなされたものであり、たとえば平均粒子径が100nm未満に微粒子化され、かつシャープな粒度分布を有し、しかも経時分散安定性にすぐれた水性顔料微粒子分散液を短時間で容易に製造する方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、分散メディアとともに水性顔料組成物を攪拌し、該分散メディアの剪断力で水性顔料組成物を分散させる湿式粉碎装置を用いた分散液の製法において、前記分散メディアがセラミックス、硬質ガラス、硬質プラスチック、金属または金属化合物からなる直径0.2mm以下の微小ビーズであることを特徴とする水性顔料微粒子分散液の製法に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の水性顔料微粒子分散液の製法は、前記したように、分散メディアとともに水性顔料組成物を攪拌し、該分散メディアの剪断力で水性顔料組成物を分散させる湿式粉碎装置を用いた分散液の製法であり、前記分散メディアがセラミックス、硬質ガラス、硬質プラスチック、金属または金属化合物からなる直径0.2mm以下の微小ビーズであることを特徴とするものである。このように、本発明においては、分散メディアとして特定の微小ビーズが用いられているので、水性顔料組成物が短時間で効率よく、充分に分散され、たとえば平均粒子径が100nm未満に微粒子化され、かつシャープな粒度分布を有する水性顔料微粒子分散液を容易にうることができる。

【0008】本発明に用いられる水性顔料組成物には、たとえば顔料、樹脂、水などが含まれている。

【0009】前記顔料にはとくに限定がなく、たとえばアゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などのアゾ顔料類；フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料などの多環式顔料類；染料キレートなどの各種有機顔料や、酸化チタン、ベンガラ、酸化クロム、鉄黒などの酸化物；カドミウムイエロー、クロムバーミリオン、紺青、群青、黄色酸化鉄などの各種無機顔料や、カーボンブラックなどがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0010】前記有機顔料の具体例としては、たとえば

ビグメント・イエロー1 (C.I. 11680)、ビグメント・イエロー3 (C.I. 11710)、ビグメント・イエロー42 (C.I. 77492)、ビグメント・イエロー74 (C.I. 11741)、ビグメント・イエロー83 (C.I. 21108)、ビグメント・イエロー106、ビグメント・イエロー108 (C.I. 68240)、ビグメント・イエロー117、ビグメント・イエロー126、ビグメント・イエロー139、ビグメント・イエロー185、ビグメント・オレンジ5 (C.I. 12075)、ビグメント・オレンジ67、ビグメント・レッド3 (C.I. 12120)、ビグメント・レッド22 (C.I. 12315)、ビグメント・レッド48:1 (C.I. 15865:1)、ビグメント・レッド48:4 (C.I. 15865:4)、ビグメント・レッド101 (C.I. 77491)、ビグメント・レッド112 (C.I. 12370)、ビグメント・レッド123 (C.I. 71145)、ビグメント・レッド169 (C.I. 45160:2)、ビグメント・バイオレット23 (C.I. 51319)、ビグメント・バイオレット27 (C.I. 42555:3)、ビグメント・ブルー1 (C.I. 42595:2)、ビグメント・ブルー15:1 (C.I. 74160)、ビグメント・ブルー15:3 (C.I. 74160)、ビグメント・ブルー15:6 (C.I. 74160)、ビグメント・ブルー61 (C.I. 42765:1)、ビグメント・グリーン7 (C.I. 74260)、ビグメント・グリーン36 (C.I. 74265) などがあげられる。

【0011】また、前記無機顔料の具体例としては、たとえばビグメント・イエロー42 (C.I. 77492)、ビグメント・ホワイト6 (C.I. 77891)、ビグメント・ブルー27 (C.I. 77510)、ビグメント・ブルー29 (C.I. 77007)、ビグメント・ブラック7 (C.I. 77266) などがあげられる。

【0012】なお、本発明における顔料の形態にはとくに限定がなく、各種表面処理を施した物、粉体、水性ペーストなどのいずれであってもよい。また、顔料の一次粒子径は、分散性を考慮すると、通常0.1 μ m程度以下であることが好ましい。

【0013】前記顔料の配合量は、とくに限定がないが、充分な着色力をうるためには、水性顔料組成物中の濃度が1重量%以上、好ましくは3重量%以上となるように調整することが望ましく、また水性顔料組成物の粘度が上昇しすぎたり、安定性が低下するおそれをなくすためには、濃度が80重量%以下、好ましくは40重量%以下となるように調整することが望ましい。

【0014】前記樹脂は、顔料の分散剤として用いられるものであり、その種類にはとくに限定がないが、たとえばアルカリ性化合物で中和して水溶性を呈する酸価が50~300、なかんづく80~250の樹脂が好ましく用いられる。したがって、かかる酸価となるような量の、たとえばカルボキシル基、スルホン酸基、水酸基などの親水性基を分子中に有する重合体などが好ましい。

【0015】また、その活性効果を高め、分散性を向上

させるという点から、たとえばスチレン単位、メチルスチレン単位などの疎水性モノマー単位を含有した重合体が好ましく、かかる疎水性モノマー単位の量は、50~95重量%、なかんづく55~95重量%であることが好ましい。さらにかかる重合体の重量平均分子量は、分散性の向上を考慮すると、2000~20000、なかんづく2500~15000であることが望ましい。

【0016】したがって、以上のことから、本発明においては、前記樹脂として分子中にカルボキシル基、スルホン酸基および水酸基の少なくとも1種の親水性基を有し、スチレン単位および/またはメチルスチレン単位を50重量%以上含有した重量平均分子量が2000~20000の重合体が好ましく用いられる。

【0017】前記樹脂の具体例としては、たとえばスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メチルスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル（なお、かかるエステルとは、炭素数1~4程度の低級アルキルエステルをいう、以下同様）共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸エステル共重合体など；たとえばスチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-メチルスチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル-マレイン酸共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル-マレイン酸共重合体など；たとえばスチレン-アクリル酸エステル-スチレンスルホン酸共重合体、スチレン-メタクリルスルホン酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル-アリルスルホン酸共重合体などや、これらのナトリウム、カリウム、アンモニウムなどの塩があげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0018】また、本発明における樹脂の形態にはとくに限定がなく、たとえば粉体、エマルジョン、たとえばアルコールなどに溶解させた液状物などのいずれであってもよい。

【0019】前記樹脂の使用量は、とくに限定がないが、水性顔料組成物中での顔料の分散性を充分に向上させるためには、前記顔料100部（重量部、以下同様）に対して5部以上、好ましくは10部以上であることが望ましく、また水性顔料組成物の粘度が上昇しすぎないように、かつかかる分散剤としての樹脂が過剰に入りすぎて品質がわるくならないようにするためには、顔料100部に対して200部以下、好ましくは80部以下であることが望ましい。

【0020】なお、前記樹脂は、分子中のカルボキシル基、スルホン酸基、水酸基などの親水性基をアルカリ性化合物によって中和することにより、親水性が付与される。

【0021】前記アルカリ性化合物にはとくに限定がないが、たとえばアンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン

などの有機アミン類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属塩などが有用である。

【0022】アルカリ性化合物の添加量は、前記樹脂中

中和率(%) = { (添加したアルカリ性化合物の当量)

／(樹脂の酸当量) } × 100 (1)

に基づいて算出した中和率が80～150%、なかんづく90～120%となるような量であることが好ましい。

【0023】また、前記アルカリ性化合物による樹脂の中和は、樹脂を中和溶解させる際に、より一層溶解が助長されるという点から、50℃以上の温度に加熱して行なうことが好ましい。

【0024】前記水性顔料組成物に用いられる水にはとくに限定がなく、たとえばイオン交換水、蒸留水、精製水などがあげられる。また、水性顔料組成物中の水の量は、たとえば前記顔料、樹脂などの残量でよく、通常水性顔料組成物の固形分濃度が4～90重量%程度となるような量でよい。

【0025】本発明に用いられる水性顔料組成物には、たとえば前記顔料、樹脂、水などのほかにも、最終的にえられる水性顔料微粒子分散液の各種物性の向上を目的として、たとえば防腐剤、防カビ剤、消泡剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、安定剤などの添加剤や、有機溶剤、エマルジョン、糖類などを、本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じて用いてもよい。

【0026】本発明の製法によれば、前記のごとき水性顔料組成物を、分散メディアとともに攪拌し、該分散メディアの剪断力で分散させるが、かかる分散メディアに本発明の大きな特徴の1つがある。

【0027】本発明に用いられる分散メディアは、セラミックス；ソーダガラスビーズ、無アルカリガラスビーズなどの硬質ガラス；ポリメチルメタクリレートビーズなどの硬質プラスチック；クロームビーズ、ステンレススチールビーズなどの金属；またはジルコニアなどの金属化合物からなるものであるが、より十分に微粒子化させることができるという点から、とくにジルコニアが好ましい。

【0028】また、前記分散メディアは、その直径が0.2mm以下の微小ビーズであるが、より十分に微粒子化され、かつよりシャープな粒度分布を有する水性顔料微粒子分散液をうるためには、かかる分散メディアの直径が0.15mm以下の微小ビーズであることが好ましい。なお、分散メディアと水性顔料組成物との分離という点を考慮すると、かかる分散メディアの直径は0.07mm以上であることが好ましい。

【0029】本発明に用いられるパス方式またはマルチ方式により分散を行なう湿式粉碎装置は、分散メディアが前記のごとき特定のものであるほか、かかる直径0.2mm以下の微小ビーズである分散メディアを分離する

の親水性基を完全に中和することができる量であることがもっとも理想的であるという点から、樹脂の酸価より、次式(1)：

能力を具備していることが必要とされる。

【0030】また、従来の分散機において、もっとも多く用いられているセパレータはギャップセパレータであり、これは直径0.5mm程度までのメディアを分離するのに適している。しかしながら、本発明に用いられる分散メディアは、その直径が0.2mm以下の微小ビーズであるので、たとえばスクリーン方式や、さらに微小なものでも分離が可能な遠心分離法を利用した方式を適用することができる。

【0031】前記水性顔料組成物が十分に分散され、より微粒子化されるようにするためには、分散メディアの分散機における充填率は、65%以上、好ましくは70%以上であり、かつ分散メディアと水性顔料組成物との混合比(分散メディア／水性顔料組成物(体積比))は、1/30以上、好ましくは1/25以上であることが望ましく、また、現場の作業効率を考慮すると、かかる混合比は1/1以下、好ましくは1/2以下であることが望ましい。

【0032】さらに、たとえば前記のごとき分散機などを備えた湿式粉碎装置は、顔料の微粒子化という点から、周速8m/s以上、好ましくは周速10m/s以上で作動させることが望ましい。また、かかる湿式粉碎装置を作動させる時間にはとくに限定がなく、分散における滞留時間で2～150分間程度であればよい。

【0033】かくしてえられる水性顔料微粒子分散液は、直径が0.2mm以下の分散メディアの作用によって十分に満足しうる微粒子分散液となっているが、たとえばさらにメンブランフィルターで濾過したり、遠心分離処理することにより、粗大粒子を除去し、より一層すぐれた品質の分散液をうることも可能である。

【0034】本発明の製法によってえられる水性顔料微粒子分散液は、たとえば平均粒子径が好ましくは100nm未満、より好ましくは95nm以下の水性顔料微粒子からなり、かつシャープな粒度分布を有し、しかも経時分散安定性にすぐれたものである。たとえば印刷インキ、筆記具用インキ、捺染だけでなく、たとえばカラーフィルター、インクジェット用インキなどの色相、着色力、透明性の点で高い物性が要求される分野においても好適に用いることができる。

【0035】

【実施例】つぎに、本発明の水性顔料微粒子分散液の製法を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0036】実施例1

黄顔料(ピグメント・イエロー83、一次粒子径:0.04 μ m)25部、スチレン-アクリル酸共重合体(スチレン/アクリル酸(重量比):88/12、酸価:94、重量平均分子量:12000)8部のアンモニア中和物(中和率:110%)、グリセリン5部、防腐剤0.1部およびイオン交換水を加え、固形分濃度が30重量%となるように調整した水性顔料組成物を、ディゾルバーで2000rpm、3時間攪拌したのち、直径0.2mmのジルコニアビーズを85%充填した湿式粉碎装置により(ジルコニアビーズ/水性顔料組成物(体積比):1/3)、周速11m/sで3時間作動させて分散させた。分散後、イオン交換水を加えて固形分濃度が28重量%となるようにし、200メッシュの網で濾過した。さらに、これを遠心分離機にかけ、分散しえなかった粗粒子を除去し、24重量%の顔料分濃度となるようにイオン交換水を加えて調整し、水性顔料微粒子分散液をえた。

【0037】つぎに、この水性顔料微粒子分散液100部に、ジエチレングリコール50部およびイオン交換水130部を混合し、黄色の筆記具用水性インキをえた。この水性インキを用いて筆記試験を行なったところ、ペン先からの流出性およびドライアップ性にすぐれていた。また、さらに描画試験を行なったところ、筆記500mでもかすれがなかった。

【0038】さらに、前記水性顔料微粒子分散液について、平均粒子径および粒度分布の測定、ならびに沈降度(分散安定性)試験を以下に示す方法にしたが行なった。その結果を表1に示す。

【0039】(平均粒子径および粒度分布の測定)えられた水性顔料微粒子分散液を顔料濃度が0.1g/リットルとなるようにイオン交換水で希釈し、この希釈液を用いてリーズ・アンド・ノースラップ社製のマイクロトラックUPAにて平均粒子径および粒度分布を測定する。なお、粒度分布の評価は、90%以上の粒子が存在する粒度範囲が150nm以内であるばあいを粒度分布がシャープであるとし、90%以上の粒子が存在する粒度範囲が150nmをこえるばあいを粒度分布がブロードであるとする。

【0040】(沈降度試験)分散安定性を調べるために、えられた水性顔料微粒子分散液を20℃の恒温室に6カ月間静置し、顔料の沈降の有無を確認する。顔料の分離や水浮きまたは沈降が少しでも生じた状態を異常と評価し、異常なしのばあいを○、異常ありのばあいを×とする。

【0041】比較例1

実施例1において、直径0.2mmのジルコニアビーズのかわりに直径0.5mmのジルコニアビーズを85%充填した湿式粉碎装置により、周速6m/sで3時間作動させて分散させたほかは、実施例1と同様にして水性顔料微粒子分散液をえた。

【0042】前記水性顔料微粒子分散液の平均粒子径および粒度分布の測定、ならびに沈降度試験を実施例1と同様にして行なった。その結果を表1に示す。

【0043】実施例2

赤顔料(ピグメント・レッド22、一次粒子径:0.06 μ m)25部、スチレン-メチルスチレン-アクリル酸共重合体(スチレン/メチルスチレン/アクリル酸(重量比):40/30/30、酸価:234、重量平均分子量:9000)10部のアンモニア中和物(中和率:105%)、グリセリン5部、防腐剤0.1部およびイオン交換水を加え、固形分濃度が30重量%となるように調整した水性顔料組成物を、ディゾルバーで2000rpm、3時間攪拌したのち、直径0.1mmのジルコニアビーズを80%充填した湿式粉碎装置により(ジルコニアビーズ/水性顔料組成物(体積比):1/5)、周速13m/sで3時間作動させて分散させた。分散後、イオン交換水を加えて固形分濃度が28重量%となるようにし、200メッシュの網で濾過した。さらに、これを遠心分離機にかけ、分散しえなかった粗粒子を除去し、24重量%の顔料分濃度となるようにイオン交換水を加えて調整し、水性顔料微粒子分散液をえた。

【0044】つぎに、この水性顔料微粒子分散液10部に、レジューサ80部および固着剤(アクリルエマルジョン)10部を混合攪拌したのち、シルクスクリーン法で印捺したが、顔料がスクリーンに目づまりすることはなかった。

【0045】さらに、前記水性顔料微粒子分散液の平均粒子径および粒度分布の測定、ならびに沈降度試験を実施例1と同様にして行なった。その結果を表1に示す。

【0046】比較例2

実施例2において、直径0.1mmのジルコニアビーズのかわりに直径0.5mmのジルコニアビーズを80%充填した湿式粉碎装置により、周速6m/sで3時間作動させて分散させたほかは、実施例2と同様にして水性顔料微粒子分散液をえた。

【0047】前記水性顔料微粒子分散液の平均粒子径および粒度分布の測定、ならびに沈降度試験を実施例1と同様にして行なった。その結果を表1に示す。

【0048】実施例3

青顔料(ピグメント・ブルー15:6、一次粒子径:0.06 μ m)24部、スチレン-マレイン酸共重合体(スチレン/マレイン酸(重量比):60/40、酸価:190、重量平均分子量:3000)8.5部のアンモニア中和物(中和率:107%)、グリセリン5部、防腐剤0.1部およびイオン交換水を加え、固形分濃度が30重量%となるように調整した水性顔料組成物を、ディゾルバーで2000rpm、3時間攪拌したのち、直径0.1mmのジルコニアビーズを75%充填した湿式粉碎装置により(ジルコニアビーズ/水性顔料組成物(体積比):1/10)、周速14m/sで3時間

作動させて分散させた。分散後、イオン交換水を加えて固形分濃度が28重量%となるようにし、200メッシュの網で濾過した。さらに、これを遠心分離機にかけ、分散しえなかった粗粒子を除去し、24重量%の顔料分濃度となるようにイオン交換水を加えて調整し、水性顔料微粒子分散液をえた。

【0049】つぎに、この水性顔料微粒子分散液16部に、5%ゼラチン水溶液80部、光硬化性樹脂(2-ヒドロキシエチルメタクリレート-アクリルアミド共重合体)5部、光重合開始剤(2,5-ジメトキシ-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム)0.2部およびイオン交換水30部を加え、これをガラス基盤上にスピンコーターにより塗布した。ついで、えられた乾燥塗膜を露光現像したのち、ペーキングしてカラーフィルターをえた。えられたカラーフィルターは、鮮明で透明性にすぐれていた。

【0050】さらに、前記水性顔料微粒子分散液の平均粒子径および粒度分布の測定、ならびに沈降度試験を実施例1と同様にして行なった。その結果を表1に示す。

【0051】比較例3

実施例3において、直径0.1mmのジルコニアビーズのかわりに直径0.5mmのジルコニアビーズを75%充填した湿式粉碎装置により、周速6m/sで3時間作動させて分散させたほかは、実施例3と同様にして水性顔料微粒子分散液をえた。

【0052】前記水性顔料微粒子分散液の平均粒子径および粒度分布の測定、ならびに沈降度試験を実施例1と同様にして行なった。その結果を表1に示す。

【0053】実施例4

緑顔料(ピグメント・グリーン7、一次粒子径:0.05 μ m)25部、スチレン-メタクリル酸共重合体(スチレン/メタクリル酸(重量比):78/22、酸価:170、重量平均分子量:8500)8.8部のアンモニア中和物(中和率:108%)、グリセリン5部、防腐剤0.1部およびイオン交換水を加え、固形分濃度が30重量%となるように調整した水性顔料組成物を、ディゾルバーで2000rpm、3時間攪拌したのち、直径0.1mmのジルコニアビーズを80%充填した湿式粉碎装置により(ジルコニアビーズ/水性顔料組成物(体積比):1/15)、周速11m/sで3時間作動させて分散させた。分散後、イオン交換水を加えて固形分濃度が28重量%となるようにし、200メッシュの網で濾過した。さらに、これを遠心分離機にかけ、分散しえなかった粗粒子を除去し、24重量%の顔料分濃度となるようにイオン交換水を加えて調整し、水性顔料微粒子分散液をえた。

【0054】つぎに、この水性顔料微粒子分散液10部に、ジエチレングリコール20部、グリセリン5部およびイオン交換水60部を混合攪拌して緑色の水性インキをえた。この水性インキを用い、インクジェットプリン

タPM-700C(セイコーエプソン(株)製)にて印字テストを行なった。その結果、目づまりもなく、印字品質および保存安定性にもすぐれたものであった。

【0055】さらに、前記水性顔料微粒子分散液の平均粒子径および粒度分布の測定、ならびに沈降度試験を実施例1と同様にして行なった。その結果を表1に示す。

【0056】比較例4

実施例4において、直径0.1mmのジルコニアビーズのかわりに直径0.5mmのジルコニアビーズを80%充填した湿式粉碎装置により、周速6m/sで3時間作動させて分散させたほかは、実施例4と同様にして水性顔料微粒子分散液をえた。

【0057】前記水性顔料微粒子分散液の平均粒子径および粒度分布の測定、ならびに沈降度試験を実施例1と同様にして行なった。その結果を表1に示す。

【0058】実施例5

紫顔料(ピグメント・バイオレット27、一次粒子径:0.03 μ m)24部、スチレン-メチルスチレン-マレイン酸共重合体(スチレン/メチルスチレン/マレイン酸(重量比):45/35/20、酸価:200、重量平均分子量:10000)9.5部のアンモニア中和物(中和率:103%)、グリセリン5部、防腐剤0.1部およびイオン交換水を加え、固形分濃度が30重量%となるように調整した水性顔料組成物を、ディゾルバーで2000rpm、3時間攪拌したのち、直径0.1mmの無アルカリガラスビーズを90%充填した湿式粉碎装置により(無アルカリガラスビーズ/水性顔料組成物(体積比):1/20)、周速13m/sで3時間作動させて分散させた。分散後、イオン交換水を加えて固形分濃度が28重量%となるようにし、200メッシュの網で濾過した。さらに、これを遠心分離機にかけ、分散しえなかった粗粒子を除去し、24重量%の顔料分濃度となるようにイオン交換水を加えて調整し、水性顔料微粒子分散液をえた。

【0059】つぎに、この水性顔料微粒子分散液100部に、ジエチレングリコール50部およびイオン交換水130部を混合し、紫色の筆記具用水性インキをえた。この水性インキを用いて筆記試験を行なったところ、ペン先からの流出性およびドライアップ性にすぐれていた。また、さらに描画試験を行なったところ、筆記500mでもかすれがなかった。

【0060】さらに、前記水性顔料微粒子分散液の平均粒子径および粒度分布の測定、ならびに沈降度試験を実施例1と同様にして行なった。その結果を表1に示す。

【0061】比較例5

実施例5において、直径0.1mmの無アルカリガラスビーズのかわりに直径0.5mmの無アルカリガラスビーズを90%充填した湿式粉碎装置により、周速13m/sで3時間作動させて分散させたほかは、実施例5と同様にして水性顔料微粒子分散液をえた。

【0062】前記水性顔料微粒子分散液の平均粒子径および粒度分布の測定、ならびに沈降度試験を実施例1と同様に行なった。その結果を表1に示す。

【0063】実施例6

オレンジ顔料（ピグメント・オレンジ67、一次粒子径：0.04 μ m）23部、スチレン-メタクリルスルホン酸共重合体（スチレン/メタクリルスルホン酸（重量比）：68/32、酸価：180、重量平均分子量：7400）9部のアンモニア中和物（中和率：104%）、グリセリン5部、防腐剤0.1部およびイオン交換水を加え、固形分濃度が30重量%となるように調整した水性顔料組成物を、ディゾルバーで2000rpm、3時間攪拌したのち、直径0.1mmのジルコニアビーズを85%充填した湿式粉碎装置により（ジルコニアビーズ/水性顔料組成物（体積比）：1/17）、周速12m/sで3時間作動させて分散させた。分散後、イオン交換水を加えて固形分濃度が28重量%となるようにし、200メッシュの網で濾過した。さらに、これを遠心分離機にかけ、分散しえなかった粗粒子を除去し、24重量%の顔料分濃度となるようにイオン交換水

を加えて調整し、水性顔料微粒子分散液をえた。

【0064】つぎに、この水性顔料微粒子分散液10部に、レジューサ80部および固着剤（アクリルエマルジョン）10部を混合攪拌したのち、シルクスクリーン法で印捺したが、顔料がスクリーンに目づまりすることはなかった。

【0065】さらに、前記水性顔料微粒子分散液の平均粒子径および粒度分布の測定、ならびに沈降度試験を実施例1と同様に行なった。その結果を表1に示す。

【0066】比較例6

実施例6において、直径0.1mmのジルコニアビーズのかわりに直径0.3mmのジルコニアビーズを85%充填した湿式粉碎装置により、周速13m/sで3時間作動させて分散させたほかは、実施例6と同様にして水性顔料微粒子分散液をえた。

【0067】前記水性顔料微粒子分散液の平均粒子径および粒度分布の測定、ならびに沈降度試験を実施例1と同様に行なった。その結果を表1に示す。

【0068】

【表1】

表 1

実施例 番 号	水性顔料微粒子分散液の特性			
	平均粒子径 (nm)	粒 度 分 布		沈降度試験 (分散安定性)
		90%以上の粒子が 存在する粒度範囲 (nm)	評 価	
1	90	80~160	シャープ	○
2	85	77~172	シャープ	○
3	94	79~195	シャープ	○
4	80	71~155	シャープ	○
5	76	66~143	シャープ	○
6	79	67~149	シャープ	○
比較例				
1	177	87~305	ブロード	○
2	160	89~281	ブロード	×
3	187	103~354	ブロード	○
4	155	83~266	ブロード	×
5	182	99~380	ブロード	×
6	203	120~420	ブロード	×

【0069】表1に示された結果から、本発明の製法によってえられた実施例1~6の水性顔料微粒子分散液は、いずれも、その水性顔料微粒子の平均粒子径が76~94nmと小さく、かつシャープな粒度分布を有し、

しかも6カ月間という長期間にわたって分散安定性にすぐれたものであることがわかる。

【0070】これに対して、従来の方でえられた比較例1~6の水性顔料微粒子分散液は、いずれも、その粒

子の平均粒子径が150nmをこえており、かつ粒度分布がブロードなものであることがわかる。

【0071】

【発明の効果】本発明の製法によれば、たとえば平均粒子径が100nm未満に微粒子化され、かつシャープな粒度分布を有し、しかも経時分散安定性にすぐれた水性顔料微粒子分散液を短時間で容易に製造することができる。

【0072】また、本発明の製法によってえられる水性顔料微粒子分散液は、前記のごとき特性を有するものであるので、たとえば印刷インキ、筆記具用インキ、捺染だけでなく、たとえばカラーフィルター、インクジェット用インキなどの色相、着色力、透明性の点で高い物性が要求される分野においても好適に用いることができる。